

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



543162

(43) 国際公開日
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/065303 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 13/00, H01L 39/24

C01G 3/00, 1/00,

団法人国際超電導産業技術 研究センター 超電導工
学研究所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000557

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
104-8453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).

(22) 国際出願日: 2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-015208 2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団
法人国際超電導産業技術 研究センター (INTERNA-
TIONAL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY
CENTER, THE JURIDICAL FOUNDATION) [JP/JP]; 〒
105-0004 東京都港区新橋 5 丁目 3 4 番 3 号 栄
進開発ビル 6 階 Tokyo (JP). 財団法人鉄道総合技
術研究所 (RAILWAY TECHNICAL RESEARCH
INSTITUTE) [JP/JP]; 〒185-8540 東京都国分寺市 光
町二丁目 8 番地 3 8 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松井 元英 (MAT-
SUI, Motohide) [JP/JP]; 〒185-8540 東京都国分寺市 光
町二丁目 8 番地 3 8 財団法人鉄道総合技術研究所
内 Tokyo (JP). 村上 雅人 (MIRAKAMI, Masato) [JP/JP];
〒135-0062 東京都江東区東雲 1 丁目 1 4 番 3 号 財

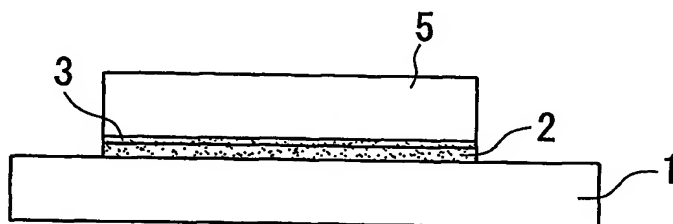
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING OXIDE SUPERCONDUCTOR, OXIDE SUPERCONDUCTOR AND SUBSTRATE
FOR SUPPORTING PRECURSOR THEREOF

(54) 発明の名称: 酸化物超電導体の製造方法及び酸化物超電導体とその前駆体支持用基材



(57) Abstract: A process for producing an oxide
superconductor through half-melting and solidifi-
cation of a precursor of oxide superconductor, com-
prising superimposing the precursor on a substrate
of a pure metal or compound soluble in the precu-
rsor in half molten form and subjecting the thus ar-
ranged precursor to half-melting and solidification
so as to obtain an oxide superconductor.

(57) 要約: 本発明の酸化物超電導体の前駆体
を半溶融凝固せしめて酸化物超電導体を製造する方法は、半溶融中の前駆体に対して溶解可能な化合物または純金
属からなる基材の上に前記前駆体を設置し、この状態から前記前駆体を半溶融凝固せしめて酸化物超電導体を製造
する。

WO 2004/065303 A1

明 細 書

酸化物超電導体の製造方法及び酸化物超電導体とその前駆体支持用基材

5

技術分野

本発明は、酸化物超電導体の製造方法及び酸化物超電導体とその前駆体支持用基材に関する。なお、本出願は、特許出願 2003 年第 15208 号を基礎としており、その内容をここに組み込むものとする。

10

背景技術

数 10 mm 以上の直径を有する大型のバルク状の酸化物超電導体を半熔融状態から徐冷して凝固させつつ結晶成長を行う際には、例えば以下のような方法が一般的に実施されている。酸化物超電導体のバルク状の前駆体を成形し、その下部に Al_2O_3 、YSZ（イットリウム安定化ジルコニア）、あるいは MgO などの耐熱材料からなる棒材や基板や板材を設置して支持する方法等である。あるいは、前駆体と同じ包晶温度、もしくは、より低い包晶温度を有する $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ なる組成の超電導粉末（いわゆる Y123 粉末）と Y_2BaCuO_5 なる組成の複合酸化物粉末（いわゆる Y211 粉末）の混合粉末、または、 $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$ なる組成の超電導粉末（いわゆる Yb123 粉末）と Yb_2BaCuO_5 なる組成の複合酸化物粉末（いわゆる Yb211 粉末）の混合粉末を金属基台等の上に敷く方法等である。

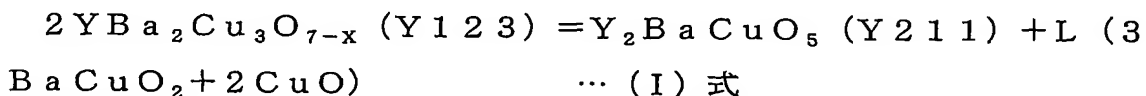
酸化物超電導体の前駆体を白金や Al_2O_3 （アルミナ）等の耐熱材料からなる受け皿やるつぼ等の支持部材に直接載置して半熔融温度に加熱すると、半熔融状態の前駆体が受け皿やるつぼの構成材料と反応して固着する。そして、その凝固過程で受け皿やるつぼの構成材料との熱膨張率差から大きな応力を受けて酸化物超電導体に望ましくないクラックが入り易い。上記の方法等は、このような問題を回避しようとするために使用されるものである。

即ち、上記の方法等では、得ようとする酸化物超電導体の組成にできるだけ近い組成の支持部材で半熔融凝固時に前駆体を支持する。これにより熱膨張率差に起因する凝固時の応力負荷を軽減し、得ようとする酸化物超電導体にクラックを出来る限り生じないようにしようとする方法である。

5 また、特開平5-229820号公報に記載のごとく、半熔融状態の前駆体を金属皿内の熔融銀中に浮上させて支持し、この状態から半熔融凝固させる技術も提供されている。ここで銀は酸化物超電導体とはほとんど反応しない。このため、前駆体の熔融凝固後において得られた酸化物超電導体を銀の凝固体から容易に取り出すことができると記載されている。

10 ところが、先に記載の酸化物超電導体の組成に近い組成の材料からなる棒材や基板あるいは混合粉末を用いる方法では、白金や Al_2O_3 （アルミナ）からなる受け皿やるつぼ等の支持部材を用いる方法よりもクラックの発生のおそれは少ないものの、依然として以下に説明する原因からクラックを生じやすいという問題を有していた。

15 ここで酸化物超電導体の半熔融状態について考察すると、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ なる組成の超電導粉末は包晶温度以上の温度において以下の（I）式のように分解する。



20 この（I）式においてLは液相を示す。Xは格子中の酸素欠損量を示す。

この半熔融状態で液相が存在する。このために従来の支持方法では、例えば棒状の複数本の支持部材で支持した半熔融状態の前駆体の下部が軟化して自重により変形したり、支持部材と反応して前駆体の底部が支持部材と固着したりする等の問題を生じるものと考えられる。また、酸化物超電導体に近い組成の支持部材や混合粉末を用いて支持する方法では、希土類元素を含む組成の複合酸化物の凝固部分（優先反応部分）を生じ易く、この凝固部分とその周囲の酸化物超電導体部分と微妙な熱膨張係数差を生じやすい。実際にこの種の酸化物超電導体を半熔融凝固法により製造しようとする、先の複合酸化物部分（優先反応部分）とその周囲の酸化物超電導体部分の界面近傍からクラックを生じやすいという実験結

果を本発明者らは得ている。なお本発明では、半熔融とは、1 2 3相は熔融しているが、2 1 1相は固相のままで熔融している1 2 3相中に分散している状態をいう。

また、各種の酸化物超電導体の中でもRE-Ba-Cu-O系（REは希土類元素を含む）の酸化物超電導体が臨界温度が高く、一般に広く知られている。この系の酸化物超電導体において、希土類元素としてYを用いた $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ なる組成の酸化物超電導体は、バルク状の酸化物超電導体を半熔融凝固法で製造した場合、仮に部分的に微細クラックを生じてそのクラックがバルクの全体に広がるおそれが少ないとされている。実際にY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体は臨界電流密度の高い直径100mm程度のバルク体が製造されている。

ところが、例えば、希土類元素としてNdを用いた酸化物超電導体にあつては、生成した微細クラックが全体に伝搬し易やすい。よって部分的にクラックを生じるとそのクラックが全体に伝播して割れてしまうか、全体を貫く大きなクラックを有する著しく超電導特性の低い酸化物超電導体となってしまう傾向がある。例えば、半熔融凝固法による超電導特性の優れたNd系のバルク体としては、現在30mm程度の径のものが製造限界であり、この大きさではクラックの進入の為に歩留まりを良く作製できないという状況にある。

大型のバルク状の酸化物超電導体においてクラックなどの欠陥の無いものを得難いことに関し、以下に記載される文献等から、「結晶成長させるバルク材料が大型化すると、結晶成長に要する時間が長くなり、部分熔融状態での長時間の熱処理により基板材料などからの汚染および液相成分の流出などによる組成の変動などが生じ、良質な結晶が得られなくなる」と理解されている。文献としては「INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING SUPERCONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY. 15 (2002) 639-647」に「Processing, microstructure and characterization of artificial joint in top seeded melt grown Y-Ba-Cu-O」と題して「D A Cardwell」らが発表している文献、「INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING SUPERCONDUCTOR

SCIENCE AND TECHNOLOGY. 15 (2002) 672-674」に「Joining of melt-textured YBCO: a direct contact method」と題して「Lihua Chen」らが発表している文献、「低温工学 Vol. 34, No. 11, 1999 P563」に「微小重力下超電導体製造プロジェクト」と題して「坂井直道」らが記載している文献等が挙げられる。

本発明は上述の課題に鑑みてなされたもので、半熔融凝固法により酸化物超電導体を製造する際に支持部材との熱膨張係数差に起因するクラックを入らないようにして、欠陥のない大型のバルク状の酸化物超電導体を製造することができる技術の提供を目的とする。

本発明は、半熔融凝固法によるクラックの生じていない大型のバルク状の酸化物超電導体を製造する場合に用いて好適な酸化物超電導体の前駆体支持用基材の提供を目的とする。

また、本発明は半熔融凝固法によるクラックの生じていない大型のバルク状の酸化物超電導体を提供することを目的とする。

更に本発明は、直径30mm程度以上の大きさの現在世界最大レベルのバルク状のNd系酸化物超電導体を製造することが可能な技術の提供を目的とする。

発明の開示

本発明の第一の態様は、半熔融中の前駆体に対して溶解可能な化合物または純金属を含む基材の上に酸化物超電導体の前駆体を設置する工程と、この設置の状態から前記前駆体を半熔融凝固せしめて酸化物超電導体を製造する工程を含む、酸化物超電導体の製造方法である。

本発明の第二の態様は、RE-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体の前駆体を半熔融凝固せしめて酸化物超電導体を製造する方法において用いられる前駆体支持用基材であって、REは希土類元素を示し、前記基材が、熔融状態でBaまたはCuを含み、希土類元素を含まない材料からなる、酸化物超電導体の前駆体支持用基材である。

本発明の第三の態様は、酸化物超電導体の外面の一部分に、Ba、Cuのいずれかまたは両方を含み希土類元素を含まない溶融凝固部分を有し、前記溶融凝固部分が、RE-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体の前駆体の半溶融凝固時の前駆体支持基材部分に相当し、REが希土類元素を示す、RE-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体である。

図面の簡単な説明

図1は酸化物超電導体の前駆体に対して本発明方法を実施している状態を説明するための側面図である。

図2は本発明方法により得られたバルク状の酸化物超電導体を示す側面図である。

図3は実施例において得られたNdBa₂Cu₃O_{7-x}なる組成比の比較材の酸化物超電導体の底面を示す写真の模式図である。

図4は実施例において得られたNdBa₂Cu₃O_{7-x}なる組成比の本発明に係る酸化物超電導体の底面を示す写真の模式図である。

図5Aは実施例において得られた本発明に係る酸化物超電導体の表面の捕捉磁場分布を示すグラフである。

図5Bは実施例において得られた本発明に係る酸化物超電導体の裏面の捕捉磁場分布を示すグラフである。

図6Aは実施例において得られた比較材の酸化物超電導体の表面の捕捉磁場分布を示すグラフである。

図6Bは実施例において得られた比較材の酸化物超電導体の裏面の捕捉磁場分布を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、半溶融凝固法により高い臨界電流密度を有する酸化物超電導体を製造する方法とそれにより製造された酸化物超電導体に関する。特に得られた酸化物超

電導体にクラック等の欠陥部分を生じないようにして大型の酸化物超電導体を得ることができるようにした技術に関する。

本発明は前述の目的を達成するために、酸化物超電導体の前駆体を半熔融凝固せしめて酸化物超電導体を製造する方法において、半熔融中の前駆体に対して溶解可能な化合物または純金属を含む基材の上に前記前駆体を設置し、この状態から前記前駆体を半熔融凝固せしめて酸化物超電導体を製造することを特徴とする。

半熔融中の前駆体に対して溶解可能な化合物または純金属からなる基材で半熔融中の前駆体を支持しながら半熔融凝固法を行う。このことで、半熔融時の高温に加熱した前駆体に基材の構成材料の一部が仮に溶解しても、前駆体に優先反応部分を生じない。よって、半熔融凝固後に得られる酸化物超電導体に熱膨張係数差に伴うクラックを生じ難い。

ここで半熔融凝固法とは、以下のような製造方法として知られている方法である。酸化物超電導体を構成する元素の化合物を複数混合して成形した原料混合成形体（前駆体）を得た後、この前駆体を融点以上の温度で加熱溶解する。その後、温度勾配を加えながら徐冷工程を行ない、結晶化直前の温度で種結晶を前駆体の一部に設置し、種結晶を起点として前駆体内に結晶を成長させる。このようにして結晶構造の良好な超電導特性の優れた酸化物超電導体を得る。

本発明は、前述の目的を達成するために、前記基材として、半熔融中の前駆体に対して均一に溶解可能であり、酸化物超電導体中に、酸化物超電導体との熱膨張率差に起因する応力集中クラックを生成させる優先反応部分を生成させない前記化合物または純金属からなる基材を使用することを特徴とする。

半熔融中の前駆体に対して均一に溶解可能であり、優先反応部分を生成しない材料の基材で、半熔融状態の前駆体を支持する。よって、半熔融時の高温に加熱した前駆体に基材の構成材料の一部が仮に溶解しても、均一な溶解状態になり、前駆体に優先反応部分を生じない。よって、半熔融凝固後の前駆体に熱膨張係数差に伴うクラックを生じ難い。

本発明は前述の目的を達成するために、前記酸化物超電導体が、 $RE-Ba-Cu-O$ 系（REは希土類元素を示す）の酸化物超電導体であり、前記基材が、溶

融状態でBaまたはCuを含み、希土類元素を含まない材料からなることを特徴とする。

酸化物超電導体として具体的に、RE-Ba-Cu-O系のものを適用することができ、基材構成材料としてBaまたはCuを含み、希土類元素を含まない材料
5 を選択することができる。

酸化物超電導体を構成する希土類元素とBaとCuとOを含み、目的の酸化物超電導体と組成比が異なる複合酸化物からなる優先反応部分は、半熔融凝固法による酸化物超電導体の素地の部分と熱膨張率が異なる。よって、半熔融後の凝固時にクラック発生の原因となる。このような優先反応部分を発生しない前駆体と
10 基材との組み合わせとすることで、半熔融凝固後においてもクラックの生じない酸化物超電導体を提供できる。

本発明は前述の目的を達成するために、前記前駆体を半熔融凝固させる際に耐熱材料製の基台上に Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 $BaZrO_3$ 、 MgO 、イットリウム安定化ジルコニア（YSZ）のいずれかからなる、または少なくとも一つを含む下地材を設置した上に前記基材を設置し、その上に前記酸化物超電導体の前駆体を設置することを特徴とする。

半熔融凝固時に下地材がほとんど基台と反応しないか、基台との反応を抑制することができ、下地材上の基材が前駆体と反応しない。よって、半熔融凝固時に
20 前駆体が基台と反応することがなく、前駆体に余計な優先反応部分が生じない。よって前駆体の半熔融凝固後に得られる酸化物超電導体にクラックを生じない。

本発明は前述の目的を達成するために、前記基材として具体的に、Ba（融点 $725^{\circ}C$ ）またはCu（融点 $1083^{\circ}C$ ）の純金属、これらの合金、BaまたはCuの酸化物、複合酸化物、炭酸物、硫化物、硫酸物、塩化物、水酸化物、硝酸
25 物の1種または2種以上からなるものを用いることができる。

本発明は前述の目的を達成するために具体的に、前記BaまたはCuの酸化物、複合酸化物、炭酸物、硫化物、硫酸物、塩化物、水酸化物、硝酸物のうちの1種または2種以上として、BaO（融点 $1920^{\circ}C$ ）、CuO（融点 $1026^{\circ}C$ ）、 Cu_2O （融点 $1232^{\circ}C$ ）、 $BaCuO_2$ （融点 $980^{\circ}C$ ）、BaC

O_3 (融点 811°C)、 $CuCO_3$ (融点 220°C)、 BaS (融点 1200°C)、 CuS (融点 220°C)、 $BaSO_4$ (融点 1580°C)、 $CuSO_4$ (融点 200°C)、 $BaCl_2$ (融点 963°C)、 $CuCl$ (融点 430°C)、 $CuCl_2$ (融点 620°C)、 $Ba(OH)_2$ (融点 78°C)、 $Cu(OH)_2$ (融点 220°C)、 $Ba(NO_3)_2$ (融点 592°C)、 $Cu(NO_3)_2$ (融点 114.5°C) のうちの1種または2種以上を選択して用いることができる。

本発明は前述の目的を達成するために、前記基材として具体的に、 Ag (融点 962°C)、 Au (融点 1065°C)、 Pt (融点 1772°C)、 Pd (融点 1554°C) 等の貴金属のうちの1種又は2種以上、あるいは前記貴金属の酸化物例えば、 Ag_2O (融点 300°C)、 PtO_2 (融点 450°C) を含むものを用いることができる。これらの純金属あるいは化合物は、 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で加熱処理する半溶融凝固法を実施する場合に半溶融状態の前駆体に対して確実に溶解するか、あるいは、ほとんど溶解せずに原形を保つ。

本発明の酸化物超電導体の前駆体支持用基材は、 $RE-Ba-Cu-O$ 系 (RE は希土類元素を示す) の酸化物超電導体の前駆体を半溶融凝固せしめて酸化物超電導体を製造する方法において用いられる半溶融状態の前駆体支持用基材であって、前記基材が、溶融状態で Ba または Cu を含み、希土類元素を含まない材料からなる。

前記基材の構成材料は、 Ba または Cu の純金属、 Ba または Cu の酸化物、複合酸化物、炭酸物、硫化物、硫酸物、塩化物、水酸化物、硝酸物の1種または2種以上からなるものを用いることができる。

基材を構成するこれらの化合物の例として、先に列挙した種々のものを用いることができる。

本発明は前述の目的を達成するために、酸化物超電導体の前駆体を半溶融凝固せしめて製造された $RE-Ba-Cu-O$ 系 (RE は希土類元素を示す) の酸化物超電導体において、前記酸化物超電導体の前駆体の半溶融凝固時の該前駆体支持部分に、 Ba 、 Cu のいずれかまたは両方を含み希土類元素を含まない溶融凝固部分が生成されてなることを特徴とする。

前駆体に対して溶解し、希土類元素を含まない基材で支持した前駆体を溶融凝

固させて製造された酸化物超電導体であると、前駆体を支持した部分に希土類元素を含まないBa、Cuのいずれかまたは両方を含む溶融凝固部分が生成される。このような溶融凝固部分を有する半溶融凝固法による酸化物超電導体であるならば、溶融凝固部分に優先反応部分は生じていないので、得られた酸化物超電導体に熱膨張率の異なる部分が少なく、凝固時の熱膨張率差に起因するクラックを生じていない、超電導特性の優れた酸化物超電導体が得られる。

本発明は前述の目的を達成するために、前記溶融凝固部分には更にAg、Au、Pt、Pd等の貴金属のうちの1種又は2種以上が含まれていても良い。本発明は前述の目的を達成するために、前記酸化物超電導体の前駆体の底部に前記溶融凝固部分が形成されたことを特徴とする。

図1は本発明の製造方法を実施する状態を説明するための側面図であり、耐熱材料製の板状の基台1の上に、下地材2と基材3を介して酸化物超電導体の前駆体5が設置された状態を示している。

前記基台1の外形は図1では板状であるが、基台1は前駆体5を設置できる形状であれば任意の形状で良く、ボート状、坩堝状等のいずれの形状でも差し支えない。この基台1は前駆体5に対して後述のごとく施す溶融凝固法で加熱する温度（例えば950～1200℃）に耐えるものであれば良いので、 Al_2O_3

（アルミナ）、MgO、YSZ（イットリウム安定化ジルコニア）等の耐熱材料、例えば耐熱セラミックスなどからなる。

前記下地材2と基材3は、この例では粉末の集合体で層状に形成されたものであり、基台1の上には下地材2が敷設され、下地材2の上に基材3が敷設され、基材3の上に前駆体5が設置されている。これらの下地材2、基材3はこれらを構成する後述の粉末を梃等の敷設器具を用いて基台1上に順次広げて敷き均すことで敷設されている。

前記下地材2は、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 $BaZrO_3$ 、MgO、イットリウム安定化ジルコニア（YSZ）のいずれかからなり、具体的にはこれらの材料の粉末から層状に形成されている。アルミナ等の耐熱材料からなる基台1と後述する材料製の基材3とが反応しないように、反応抑制層として設けられてい

る。なお、この例では下地材 2 として粉末を敷設した層構造としたが、予め先の材料をシート状や板状に加工したものなどを用いても良い。

前記下地材 2 は先に列挙した材料の如く基台 1 との反応性の低い材料であって同時に基材 3 との反応性も低い材料が望ましい。

- 5 前記基材 3 は、前駆体 5 との反応性を有しない材料で前駆体 5 の半熔融状態において前駆体 5 に溶解する材料、例えば、Ba または Cu の純金属粉末、Ba と Cu を含む化合物粉末を適用することができる。

より具体的には、Ba または Cu の酸化物粉末、複合酸化物粉末、炭酸物粉末、硫化物粉末、硫酸物粉末、塩化物粉末、水酸化物粉末、硝酸物粉末の 1 種または 2 種以上からなるものを用いることができる。

- 更に、前記 Ba または Cu の酸化物粉末、複合酸化物粉末、炭酸物粉末、硫化物粉末、硫酸物粉末、塩化物粉末、水酸化物粉末、硝酸物粉末のうちの 1 種または 2 種以上として具体的には、BaO 粉末（融点 1920°C ）、CuO 粉末（融点 1026°C ）、Cu₂O 粉末（融点 1232°C ）、BaCuO₂ 粉末（融点 980°C ）、BaCO₃ 粉末（融点 811°C ）、CuCO₃ 粉末（融点 220°C ）、BaS 粉末（融点 1200°C ）、CuS 粉末（融点 220°C ）、BaSO₄ 粉末（融点 1580°C ）、CuSO₄ 粉末（融点 200°C ）、BaCl₂ 粉末（融点 963°C ）、CuCl 粉末（融点 430°C ）、CuCl₂ 粉末（融点 620°C ）、Ba(OH)₂ 粉末（融点 78°C ）、Cu(OH)₂ 粉末（融点 220°C ）、Ba(NO₃)₂ 粉末（融点 592°C ）、Cu(NO₃)₂ 粉末（融点 114.5°C ）のうちの 1 種または 2 種以上を選択して用いることができる。

これらの化合物において、融点の低いものでは半熔融凝固法の際の加熱温度で確実に分解し、C、S、Cl、OH、NO₃等の成分は分解して除去され、Ba や Cu が半熔融状態の前駆体 5 に均一に溶解して優先反応部分を生成することなく溶解部分を生成して本発明の目的を達成する。また、熔融凝固時の加熱温度で完全に熱分解しないような融点の高い材料であっても、酸化物系の粉末であれば酸化物超電導体に酸素が含まれているので、他の粉末と同時に使用することで互いに反応して化合物を作り、熔融凝固時の加熱温度では均一溶解するので、支障はない。

また、前記基材 3 には前記純金属や化合物の他に、具体的に、Ag (融点 962℃)、Au (融点 1065℃)、Pt (融点 1772℃)、Pd (融点 1554℃) 等の貴金属のうちの 1 種又は 2 種以上、これら貴金属の合金、あるいは前記貴金属の酸化物、例えば、Ag₂O (融点 300℃)、PtO₂ (融点 450℃) を含むものを用いることができる。これらの純金属あるいは化合物であるならば、1000～1200℃の範囲で加熱処理する半溶融凝固法を実施する場合に半溶融状態の前駆体 5 に対して確実に溶解するか、あるいは、ほとんど溶解せずに原形を保つ。また、原形を保つものにおいては一部元素が半溶融状態の前駆体 5 に拡散するおそれを有するが、仮に元素拡散しても前駆体 5 に溶解するので最終的に得られる酸化物超電導体に後述する優先反応部分を生じないようにすることができる。

前記酸化物超電導体の前駆体 5 とは、目的とする酸化物超電導体の組成と同じ組成、あるいは近似する組成の原料混合体の圧密体である。例えば、RE-Ba-Cu-O 系 (RE は Y を含む希土類元素 (La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu の 1 種または 2 種以上を示す。)) を例示することができる。ここで例えば、目的の酸化物超電導体が NdBa₂Cu₃O_{7-x} の組成の場合、前駆体 5 として例えば、NdBa₂Cu₃O_{7-x} の組成の粉末と Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ の組成の粉末を混合して圧密し、純酸素中で焼結したものが前駆体であるものを例示することができる。目的の酸化物超電導体が SmBa₂Cu₃O_{7-x} の組成の場合、前駆体 5 として例えば、SmBa₂Cu₃O_{7-x} の組成の粉末と Sm₂BaCuO₅ の組成の粉末を混合して圧密したものが前駆体であるものを例示することができる。目的の酸化物超電導体が GdBa₂Cu₃O_{7-x} の組成の場合、前駆体 5 として例えば、GdBa₂Cu₃O_{7-x} の組成の粉末と Gd₂BaCuO₅ の組成の粉末を混合して圧密したものを例示することができる。

図 1 に示す状態としたならば前駆体 5 を半溶融凝固法に基づいて熱処理する。

ここで半溶融凝固法とは、RE-Ba-Cu-O 系の酸化物超電導体を構成する各元素の化合物を複数混合して成形した原料混合成形体を得た後、この原料混合成形体を融点以上の温度で加熱溶解し、成形体の形を保持して半溶融状態とす

る。次いで温度勾配を加えながら徐冷工程を行ない、結晶化直前の温度で種結晶を前駆体の一部に設置し、種結晶を起点として前駆体内で結晶を成長させる。これらのことにより酸化物超電導体を得ようとする製造方法として知られている方法である。

- 5 即ち、前駆体5の融点よりも若干高い温度に全体を加熱して前駆体5をそれ自身の形が崩れないように半熔融状態とする。また、加熱雰囲気としては不活性ガス中に微量の酸素を供給した酸素雰囲気とする。例えば一例として、1% O_2 濃度のArガス雰囲気を選択できる。

- この際の加熱温度は、目的とする酸化物超電導体の組成によって、あるいは、
10 熱処理する場合の雰囲気ガスの成分により若干異なる。しかし、概ね1% O_2 不活性ガス雰囲気中においてNd系の酸化物超電導体であるならば1000~1200℃の範囲、他の系の酸化物超電導体でも概ね970~1200℃の範囲である。

- 前駆体5を半熔融状態としたならば、前駆体5の温度を若干下げた後、結晶化
15 直前の温度でその表面上部に種結晶を設置し、徐々に温度を段階的に下げて規定の温度で数10時間保持してから炉冷する。例えば、半熔融状態の温度よりも数10℃低い温度まで徐冷して種結晶を設置する。この後、更に数10℃低い温度まで徐冷してその温度で数10時間保持してから炉冷することで図2に示すような酸化物超電導体6を得ることができる。例えば、半熔融温度を1100℃とした場合、
20 1010℃まで冷却し、種結晶を設置し、1000℃まで徐冷し、989℃まで徐冷した後、60時間保持し、炉冷する。

半熔融状態の前駆体5に対して種結晶を設置し、徐冷してゆくことで、先に記載の(I)式に基づき、

- 前駆体5の内部では Y_2BaCuO_5 (Y211相) とL (液相) ($3BaCuO_2 + 2CuO$) とに分解し、種結晶を起点として、液相がY211相を下側に (種結晶から離れる側に) 押し出すように移動しながら、種結晶を起点として
25 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123相) なる組成比の酸化物超電導体の結晶が成長する。その結果として最終的に前駆体5の全体が結晶化して $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123相) の組成の酸化物超電導体のバルクが得られる。

このような半溶融凝固法を行う場合、前駆体 5 を長時間半溶融させると、前駆体 5 の底部側にて基材 3 も一部溶融する。しかし、ここで基材 3 の構成材料は、前駆体 5 に対して半溶融状態で溶解する Ba または Cu を主体とする材料からなるので、溶解しても前駆体 5 の内部に半溶融時に生成する液相 ($3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$) と同じ成分となる。よって、半溶融状態の前駆体 5 と優先的に反応することはない。即ち、酸化物超電導体を生成する反応とは別個に反応して目的の組成比の酸化物超電導体ではない、別の組成比の優先反応部分（複合酸化物部分）を生成してしまうことがない。また、酸化物超電導体 6 の底部側には基材 3 との溶融反応により生じる溶融凝固部分 7 が図 2 に示すように生成される。

このため、半溶融状態の前駆体 5 を段階的に冷却し凝固させて結晶成長させてゆく際、前駆体 5 に目的の組成比の酸化物超電導体と熱膨張率の異なる優先反応部分を生じていないので、この優先反応部分とその他の酸化物超電導体部分との間の熱膨張率の差異に起因する熱応力を受けることがない。このため、冷却段階でクラックを生じない欠陥のない酸化物超電導体 6 を得ることができる。

このようにクラックを有していない酸化物超電導体 6 を製造できることから、本発明によればクラックなどの欠陥のない超電導特性の優れた酸化物超電導体を製造できる。なお、クラックが生じていない酸化物超電導体であるならば、例えば酸化物超電導体を液体窒素温度に冷却して外部磁場を印加した後、外部磁場を除去して酸化物超電導体に磁場を捕捉させた場合、捕捉磁場のピークが高いという性能を発揮できる。また、クラックが入っていない酸化物超電導体であるならば、捕捉磁場はシングルピークを有する。ところが、クラックが複数入っている酸化物超電導体であると、捕捉磁場分布を見ると、複数のピークに分かれると同時に著しく低い捕捉磁場ピークとなってしまう。当然、クラックの無い酸化物超電導体はクラックが入っている酸化物超電導体よりも臨界電流密度の面でも有利となる。

ところで、酸化物超電導体 6 に生成される溶融凝固部分 7 は図 2 では底面全体に生成されているように示した。しかし、溶融凝固部分 7 は常に底面全体に生成されるものではなく、前駆体 5 の支持状態の違いや温度の状態や製造条件等により底面の一部のみに形成されることもある。例えば、図 1 の例では粉末を敷いた

層で前駆体 5 を支持した。しかし、前駆体 5 を支持するものとして、層ではなく、棒状の基材、棒状の基材、台状の基材などを用いれば、それらの基材と前駆体 5 とが接触した部分を中心に酸化物超電導体の底部側に部分的に熔融凝固部分が生成する。また、先の理想的な反応形態では、前駆体 5 と基材 3 との界面部分に生じる熔融凝固部分 7 に目的の酸化物超電導体の構成元素の 1 つである希土類元素を含まないと考える。しかし、反応の状況によっては部分的に多少の希土類元素を含むこともあり得る。

次に、この実施形態では、耐熱材料製の基台 1 と基材 3 との反応を無くするか、抑制するために下地材 2 をこれらの間に介挿している。よって、基材 3 が下地材 2 と反応することがなく、更に、基材 3 をその上の前駆体 5 と溶解して優先反応部分を生成しない材料から構成したので、前駆体 5 に優先反応部分を生じないようにすることが確実にできるものである。なお、下地材 2 として用いる材料は熔融凝固法を行う場合の熱に耐えて溶解しないものである必要がある。また、仮に一部溶解することがあっても、基台 1 とほとんど反応しないか、反応を抑制することができ、かつ、基材 3 に対してもほとんど反応しないものか、反応を抑制することができるものが好ましい。

前記基材 3 を棒状や棒状などに形成した場合、基台 1 上に直接棒状の基材 3 を複数本設置し、これらの上に前駆体 5 を設置して熔融凝固法を実施しても良い。その場合に棒状の基材を熔融させないように加熱すれば基台 1 との反応を抑制できる。また、基材を十分に大きく形成すれば基台との接触部分で反応を生じても基材で前駆体 5 を支持した部分まで基台 1 の反応が影響することがなくなるので、下地材 2 は不要となる。

勿論、棒状や棒状に形成した基材と基台 1 との反応を抑制するために、下地材 2 を棒状や棒状に形成した基材の基台 1 側に貼り付けたり、基台 1 との接触部分に配置しておいても良い。

実施例

実施例 1

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{Nd} 123$) なる組成比の焼結体の粉碎物と $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ なる組成の複合酸化物の粉碎物をそれらの配合比が 5 : 1 になる

ように秤量した。更に作製するべきバルク状の酸化物超電導体の機械強度のばらつきを抑える目的で酸化銀 (Ag_2O) 粉末を 10 wt % 加えて混合物を得た。この混合物を粉末混合装置で 3 時間混合混練粉碎して混合原料粉末を得た。ここで添加した酸化銀は前記 Nd 1 2 3 の包晶温度を下げる効果がある。また、Nd

5 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ なる組成のバルク体の包晶温度は RE-Ba-Cu-O 系の希土類酸化物系超電導体の中でも最も包晶温度が高く、適当な種結晶が銀を添加しない状態のものでは知られていないこともあるので、この例では酸化銀を 10 wt % 添加している。

先の混合原料粉末に 1.5 t の圧力で一軸プレスを行ってペレット状の円盤状

10 の成形体 (直径 40 mm、厚さ 13 mm) に成形した。この後、 2 t/cm^2 の圧力で冷間静水圧処理を施して 2 個のバルク体を製造した。続いてこれらのバルク体を純酸素中において 1040°C で焼結し、2 個の前駆体を得た。

次に、アルミナ (Al_2O_3) 製のボート (基台) の上に Y_2O_3 粉末層 (下地材) を形成した。この Y_2O_3 粉末層はボート上に枳を用いて Y_2O_3 粉末を 2 m

15 m 程度の厚さに敷設することで形成した。次に Y_2O_3 粉末層上に BaCuO_2 の粉末を枳を用いて 2 mm 程度の厚さに敷設することで、 BaCuO_2 の粉末層 (基材) を形成し、その上に先の前駆体を載置したものを本発明試料とした。

また、比較材として、アルミナ (Al_2O_3) 製のボートの上に前記と同じ Y_2O_3 粉末層を形成し、その上に $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{Yb}123$) なる組成比

20 の粉末と $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ なる組成比の粉末の混合粉末を枳を用いて 2 mm 程度の厚さに敷設し、その上に前記前駆体を載置したものを用意した。

これらの本発明試料と比較材を 1 % O_2 -Ar ガス雰囲気中に設置し、 1100°C まで加熱して前駆体を半熔融状態とし、 1100°C で 1 時間保持した。この後、 1010°C まで 2 時間かけて冷却し、酸化銀を添加していない Nd 系の種結晶を半熔融状態の前駆体上表面に設置し、 1000°C まで 5 分間かけて冷却し

25 た。次に 989°C まで 1°C/時間 の割合で徐冷し、この温度 (989°C) で 60 時間保持してから炉冷し、直径 30 mm、厚さ 10 mm の円盤状の酸化物超電導体を得た。

得られた酸化物超電導体を炉から取り出して観察したところ、比較材の酸化物

超電導体の底部に、Y b が半熔融状態の前駆体と優先的に反応して生成した優先反応部分（複合酸化物部分）を複数箇所確認することができた。この優先反応部分を起点として複数本のクラックが生成し、そのうちの一部のクラックが酸化物超電導体を底部から上面まで貫いていることを確認できた。

5 図3はこの比較材の酸化物超電導体の底面の組織写真の模式図である。図3に示す円盤状の酸化物超電導体10の底面には、通常の均一な砂地模様の酸化物超電導体の素地部分12に対して色の濃い無定形の優先反応部分13が複数ランダムに形成され、クラック14が優先反応部分13を起点として複数本発生していた。

10 これに対し、本発明の酸化物超電導体試料では、試料底部に優先反応部分を確認できず、クラックも発生していなかった。図4はこの例の酸化物超電導体試料の底面写真の模式図であるが、酸化物超電導体15は均一で緻密な砂地模様の組織を呈していた。

15 なお、本発明の酸化物超電導体の試料底部には、一部BaCuO₂の粉末層が溶解して半熔融状態の前駆体と溶け合った後に凝固した部分が確認された。この溶解凝固部分は緻密で密に締まった表面組織を呈し、その他の部分との組織的連続性が密であり、それ故クラックを発生しなかったのではと推定される。

20 続いて先の酸化物超電導体を7T（テスラ）の外部磁場中で液体窒素を用いて冷却し、その後磁場を取り除き、表面の捕捉磁場分布を観察した。クラックなどの影響のない、シングルピークを有する捕捉磁場分布であることを確認することができた。また、捕捉磁場のシングルピークの最大値は1.1Tであり、極めて高い磁場を捕捉できていることが明らかとなった。次に、同酸化物超電導体の裏面側の捕捉磁場を観察したところ、捕捉磁場の最大値は1.25Tであり、表裏どちら側でも高い捕捉磁場を有する酸化物超電導体を製造することができたことを確認できた。

25 一方、比較材の酸化物超電導体の捕捉磁場分布はクラックの影響で低下し、捕捉磁場分布が複数のピークを有し、表面側でのピークの最大値が0.65T、裏面側でのピークの最大値が0.2Tと著しく低いものであった。これは比較材の酸化物超電導体の裏面側にクラックが複数発生し、そのうちの一部が酸化物超電

導体を貫いて上部まで達したことを示している。

実施例 2

5 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Sm 1 2 3) なる組成比の焼結体の粉砕物と $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ (Sm 2 1 1) なる組成の複合酸化物の粉砕物をそれらの配合比が 3 : 1 になるように秤量した。更に、0.5 wt % の Pt と、作製すべきバルク状の酸化物超電導体の機械強度のばらつきを抑える目的で酸化銀 (Ag_2O) 粉末を 10 wt % 加えて混合物を得て、この混合物を粉末混合装置で 3 時間混合混練粉砕して混合原料粉末を得た。

10 先の混合原料粉末に 1.5 t の圧力で一軸プレスを行ってペレット状の円盤状の成形体 (直径 40 mm、厚さ 13 mm) に成形した。この後、 2 t/cm^2 の圧力で冷間静水圧処理を施して 2 個の前駆体を得た。

次に、実施例 1 と同様にアルミナ (Al_2O_3) 製のボートの上に Y_2O_3 粉末層 (下地材) を形成し、その上に BaCuO_2 の粉末層 (基材) を形成し、その上に先の前駆体を載置したものを本発明試料とした。

15 また、比較材として、アルミナ (Al_2O_3) 製のボートの上に前記と同じ Y_2O_3 粉末層を形成し、その上に $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Yb 1 2 3) なる組成比の粉末と $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ なる組成比の粉末の混合粉末層を敷設し、その上に前記前駆体を載置したものを用意した。

20 これらの試料と比較材を 1 % O_2 -Ar ガス雰囲気中に設置し、 1090°C まで加熱して前駆体を半熔融状態とし、 1090°C で 1 時間保持した。この後、 1000°C まで 2 時間かけて冷却し、酸化銀を添加していない Nd 系の種結晶を半熔融状態の前駆体上表面に設置し、 990°C まで 5 分間かけて冷却した。次に 975°C まで 1°C/時間 の割合で徐冷し、この温度 (975°C) で 70 時間保持してから炉冷し、直径 30 mm、厚さ 10 mm の円盤状の酸化物超電導体を得た。

25 得られた酸化物超電導体を観察したところ、比較材の酸化物超電導体の底部に、Yb が半熔融状態の前駆体と優先的に反応して生成した優先反応部分 (複合酸化物部分) を複数箇所確認することができた。この優先反応部分を起点として多数本のクラックが生成していた。

これに対し、本発明の酸化物超電導体試料では、試料底部に優先反応部分を確

認できず、クラックも発生していなかった。

続いて先の酸化物超電導体を 7 T（テスラ）の外部磁場中で液体窒素を用いて冷却し、その後磁場を取り除き、表面の捕捉磁場分布を観察した。図 5 A に示すようにクラックなどの影響のない、割れのないシングルピークを有する捕捉磁場分布であることを確認することができた。また、捕捉磁場のシングルピークの最大値は 0.9 T であり、極めて高い磁場を捕捉できていることが明らかとなった。

次に、同酸化物超電導体の裏面側の捕捉磁場を観察したところ、図 5 B に示すように捕捉磁場の最大値は 1.0 T であり、割れのないシングルピークを有する捕捉磁場分布であることを確認することができた。従って、表裏どちら側でも高い捕捉磁場を有する酸化物超電導体を製造することができたことを確認できた。

一方、比較材の酸化物超電導体の表面と裏面の捕捉磁場分布の測定結果を図 6 A と図 6 B に示すが、クラックの影響で低下し、捕捉磁場分布が複数に割れを持つピークを有し、表面側でのピークの最大値が 0.4 T、裏面側でのピークの最大値が 0.2 T と著しく低いものであった。

実施例 3

$GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($Gd123$) なる組成比の焼結体の粉碎物と Gd_2BaCuO_5 ($Gd211$) なる組成の複合酸化物の粉碎物をそれらの配合比が 2 : 1 になるように秤量した。更に、0.5 wt % の Pt と、作製すべきバルク状の酸化物超電導体の機械強度のばらつきを抑える目的で酸化銀 (Ag_2O) 粉末を 10 wt % 加えて混合物を得、この混合物を粉末混合装置で 3 時間混合混練粉碎して混合原料粉末を得た。

先の混合原料粉末に 1.5 t の圧力で一軸プレスを行ってペレット状の円盤状の成形体（直径 40 mm、厚さ 13 mm）に成形した後、 2 t/cm^2 の圧力で冷間静水圧処理を施して 2 個の前駆体を得た。

次に、実施例 1 と同様にアルミナ (Al_2O_3) 製のボートの上に Y_2O_3 粉末層（下地材）を形成し、その上に $BaCuO_2$ の粉末層（基材）を形成し、その上に先の前駆体を載置したものを本発明試料とした。

また、比較材として、アルミナ (Al_2O_3) 製のボートの上に前記と同じ Y_2

O_3 粉末層を形成し、その上に $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{Yb}123$) なる組成比の粉末と $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ なる組成比の粉末の混合粉末層を敷設し、その上に前記前駆体を載置したものを用意した。

これらの試料と比較材を 1% O_2 -Ar ガス雰囲気中に設置し、1080℃まで加熱して前駆体を半熔融状態とし、1080℃で1時間保持した。この後、990℃まで2時間かけて冷却し、酸化銀を添加していないNd系の種結晶を半熔融状態の前駆体上表面に設置し、980℃まで5分間かけて冷却した。次に960℃まで0.5℃/時間の割合で徐冷し、この温度(960℃)で70時間保持してから炉冷し、直径30mm、厚さ10mmの円盤状の酸化物超電導体を得た。

得られた酸化物超電導体を観察したところ、比較材の酸化物超電導体の底部に、Ybが半熔融状態の前駆体と優先的に反応して生成した優先反応部分を複数箇所確認することができ、この優先反応部分を起点として多数本のクラックが生成していた。

これに対し、本発明の酸化物超電導体試料では、試料底部に優先反応部分を確認できず、クラックも発生していなかった。

続いて先の実施例1、2と同じ条件で捕捉磁場の測定をしたところ、本発明試料はクラックなどの影響のない、シングルピークを有する捕捉磁場分布であることを確認することができた。また、捕捉磁場のシングルピークの最大値は表面側で1.4T、裏面側で1.3Tであり、極めて高い磁場を捕捉できていることが明らかとなった。一方、比較材の酸化物超電導体の捕捉磁場分布はクラックの影響で低下し、捕捉磁場分布が複数のピークを有し、表面側でのピークの最大値が0.7T、裏面側でのピークの最大値が0.4Tと低いものであった。

ところで、先の実施例1において製造されたクラックの無い直径30mm、厚さ10mmのバルク状の $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{Nd}123$) なる組成の酸化物超電導体は、現在得られているNd系の酸化物超電導体として世界最大級のものである。

この種のRE-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体においてNd系の酸化物超電導体は半熔融凝固法を用いて製造する場合にクラックが生じ易く、しかもクラッ

クを生じると酸化物超電導体の全体を貫くようにクラックが成長し易い。ここで例えば、Y系の酸化物超電導体においては底部側に微小クラックを生じててもそのクラックが全体を貫いてしまうことは少なく、このような関係からY系の酸化物超電導体では100mmクラス程度の大きさのバルク状の酸化物超電導体が実際に得られている。

しかし、Nd系の酸化物超電導体では特に熔融凝固法に伴うクラックが広がり易く、シングルピークを有するクラックの無いNd系の酸化物超電導体としては直径20mmを超える大きさのものは従来技術では非常に困難である。

このような状況下において本願発明では直径30mmもの大型のバルク状のNd系の酸化物超電導体をクラックを生じることなく製造することができた。しかもその試料の捕捉磁場分布においてシングルピークのみを有する優れた特性のものを得られることが明らかになった。本発明によれば大型のバルク状の酸化物超電導体を製造する技術において極めて有効かつ顕著な効果を発揮できることを立証できた。なお、このような欠陥のない直径30mmのNd系酸化物超電導体は現在世界最大のものであり、捕捉磁場分布においてシングルピークのみを有する優れた特性を持ち、かつ、超電導体の上下両面側で同等の優れた特性を持つ、直径30mm以上のNd系酸化物超電導体は、本発明以外の技術では現在得られていないものである。

以上のように、本発明によれば、半熔融中の前駆体に対して溶解可能な化合物または純金属からなる基材で半熔融中の前駆体を支持しながら半熔融凝固法を行うことで、前駆体に優先反応部分を生じさせない。よって、熱膨張係数差に伴うクラックを生じていない酸化物超電導体を得ることができた。

産業上の利用可能性

本発明では、前駆体に対して溶解し、希土類元素を含まない基材で支持した前駆体を熔融凝固させて製造された酸化物超電導体であると、前駆体を支持した部分に希土類元素を含まないBa、Cuのいずれかまたは両方を含む熔融凝固部分が生成される。このような熔融凝固部分を有する半熔融凝固法による酸化物超電

導体であるならば、熔融凝固部分に優先反応部分は生じていないので、得られた酸化物超電導体に熱膨張率の異なる部分が少なく、凝固時の熱膨張率差に起因するクラックを生じていないクラックの無い酸化物超電導体が提供される。

- 5 熔融凝固の際にその底部を支持して製造するならば、底部に優先反応部分を有していない熔融凝固部分を有する酸化物超電導体が得られる。

請 求 の 範 囲

1. 半熔融中の前駆体に対して溶解可能な化合物または純金属を含む基材の上に
酸化物超電導体の前駆体を設置する工程と、この設置の状態から前記前駆体を半
5 熔融凝固せしめて酸化物超電導体を製造する工程を含む、酸化物超電導体の製造
方法。
2. 請求項 1 に記載の酸化物超電導体の製造方法であって、前記基材が、半溶
融中の前駆体に対して均一に溶解可能であり、酸化物超電導体中に、酸化物超電
10 導体との熱膨張率差に起因する応力集中クラックを生成させる優先反応部分を生
成させない前記化合物または純金属からなる基材である。
3. 請求項 1 に記載の酸化物超電導体の製造方法であって、前記酸化物超電導体
が R E - B a - C u - O 系の酸化物超電導体であり、前記 R E が希土類元素を示
15 し、前記基材が、熔融状態で B a または C u を含み、希土類元素を含まない材料
である。
4. 請求項 1 に記載の酸化物超電導体の製造方法であって、前記前駆体を半熔融
凝固させる際に耐熱材料製の基台上に、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2
20 O_3 、 Dy_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 $BaZrO_3$ 、 MgO 、イットリウム安定化ジルコニアからなる群から選択される一つ
を含む下地材を設置した上に前記基材を設置し、その上に前記酸化物超電導体の
前駆体を設置する。
- 25 5. 請求項 1 に記載の酸化物超電導体の製造方法であって、前記基材が、B a ま
たは C u の純金属、B a または C u の酸化物、複合酸化物、炭酸物、硫化物、硫酸
物、塩化物、水酸化物、硝酸物からなる群から選択される少なくとも一種を含
む。

6. 請求項5に記載の酸化物超電導体の製造方法であって、前記BaまたはCuの酸化物、複合酸化物、炭酸物、硫化物、硫酸物、塩化物、水酸化物、硝酸物が、BaO、CuO、Cu₂O、BaCuO₂、BaCO₃、CuCO₃、BaS、CuS、BaSO₄、CuSO₄、BaCl₂、CuCl、CuCl₂、Ba(OH)₂、Cu(OH)₂、Ba(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂である。

7. 請求項3～6のいずれかに記載の酸化物超電導体の製造方法であって、前記基材として、Ag、Au、Pt、Pdを含む貴金属、及びその酸化物からなる群から選択される少なくとも一種を含む。

8. RE-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体の前駆体を半熔融凝固せしめて酸化物超電導体を製造する方法において用いられる前駆体支持用基材であって、REは希土類元素を示し、前記基材が、熔融状態でBaまたはCuを含み、希土類元素を含まない材料からなる、酸化物超電導体の前駆体支持用基材。

9. 請求項8に記載の酸化物超電導体の前駆体支持用基材であって、前記基材が粉末の集合体からなる。

10. 請求項8に記載の酸化物超電導体の前駆体支持用基材であって、前記基材が、BaまたはCuの純金属、BaまたはCuの酸化物、複合酸化物、炭酸物、硫化物、硫酸物、塩化物、水酸化物、硝酸物からなる群から選択される少なくとも1種を含む。

11. 請求項10に記載の酸化物超電導体の前駆体支持用基材であって、前記BaまたはCuの酸化物、複合酸化物、炭酸物、硫化物、硫酸物、塩化物、水酸化物、硝酸物が、BaO、CuO、Cu₂O、BaCuO₂、BaCO₃、CuCO₃、BaS、CuS、BaSO₄、CuSO₄、BaCl₂、CuCl、CuCl₂、Ba(OH)₂、Cu(OH)₂、Ba(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂である。

12. 請求項8～11のいずれかに記載の酸化物超電導体の前駆体支持用基材であって、前記基材が、Ag、Au、Pt、Pdを含む貴金属、及び前記貴金属の酸化物からなる群から選択されるすくなくとも一種を含む。

5

13. 酸化物超電導体の外面の一部分に、Ba、Cuのいずれかまたは両方を含み希土類元素を含まない溶融凝固部分を有し、前記溶融凝固部分が、RE-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体の前駆体の半溶融凝固時の前駆体支持基材部分に相当し、REが希土類元素を示す、RE-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体。

10

14. 請求項13に記載の酸化物超電導体であって、前記溶融凝固部分に更にAg、Au、Pt、Pdを含む貴金属から選択されるすくなくとも一種を含む。

15. 請求項13に記載の酸化物超電導体であって、前記酸化物超電導体の底部に前記溶融凝固部分が形成される。

15

16. 請求項13～15のいずれか1項に記載の酸化物超電導体であって、表面側と裏面側の捕捉磁場分布が同じである。

20

25

1/4

図 1

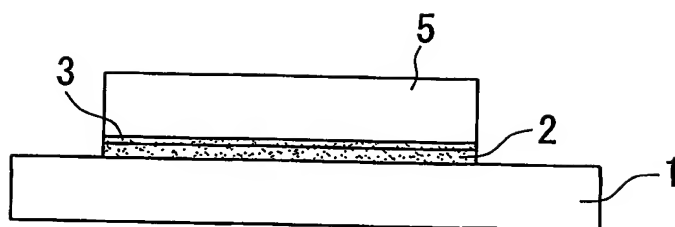
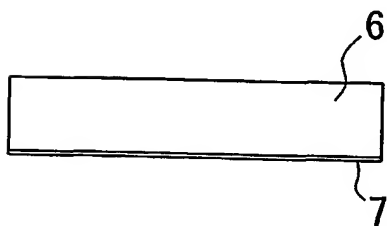


図 2



2/4

図 3

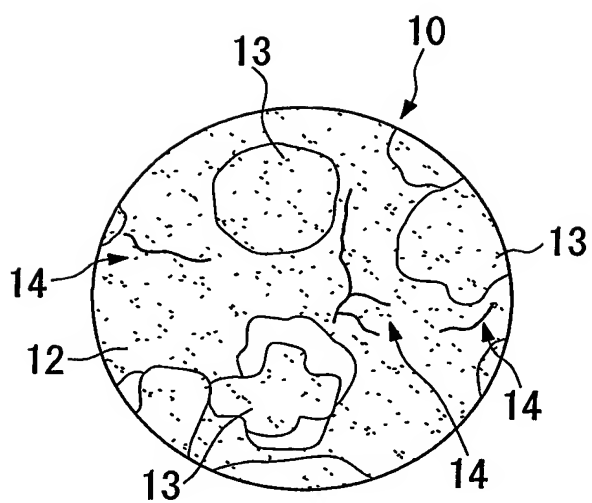
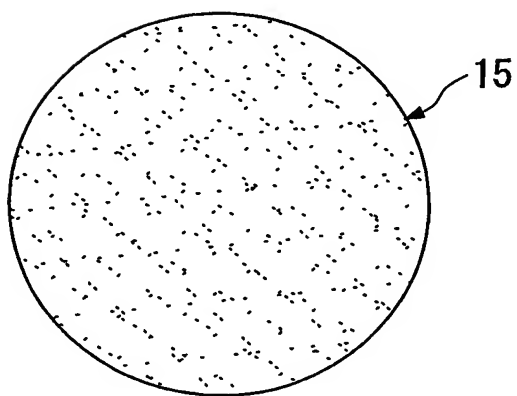


図 4



3/4

図 5 A

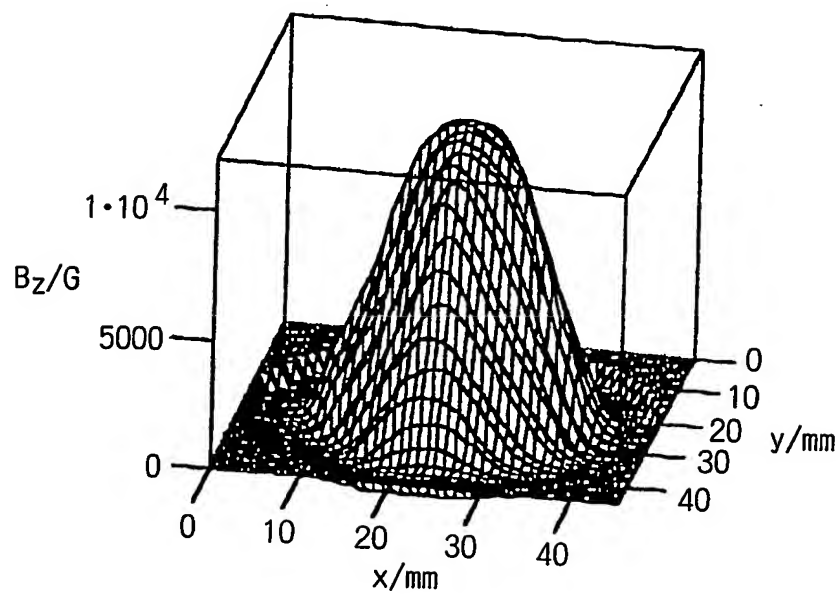
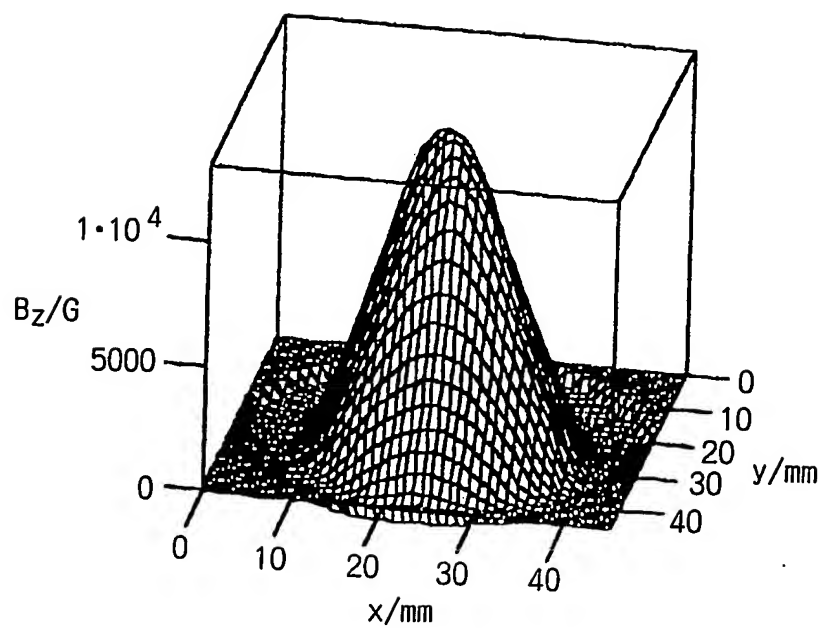


図 5 B



4/4

図 6 A

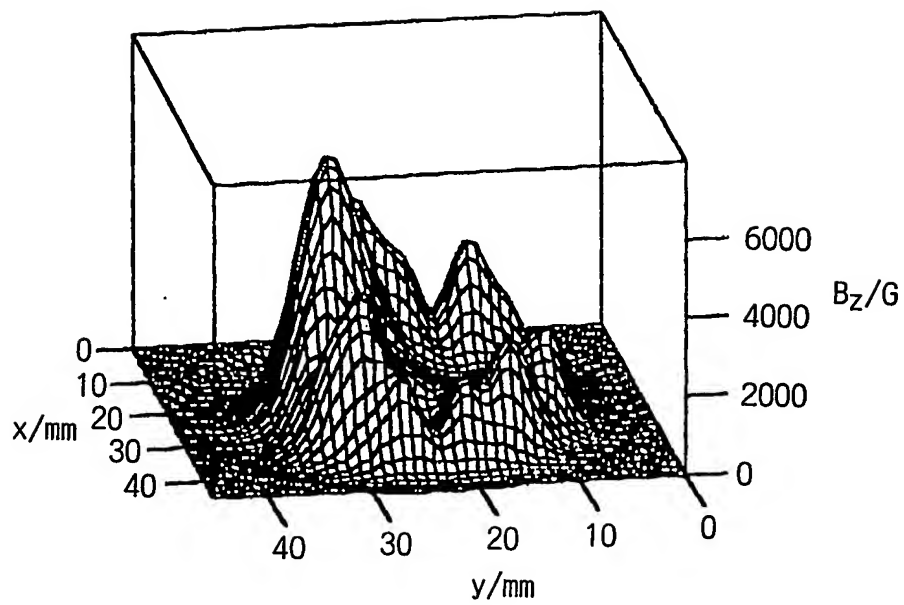
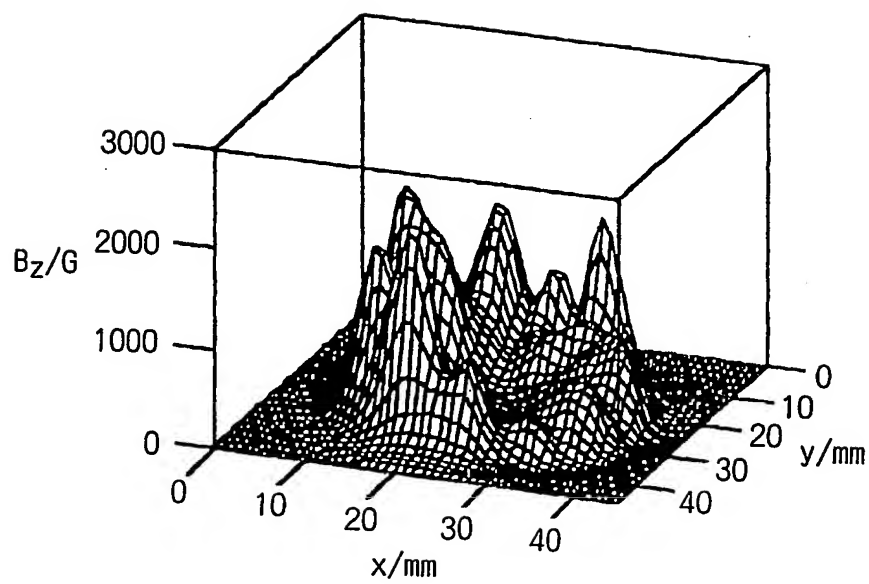


図 6 B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G3/00, C01G1/00, H01B13/00, H01L39/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01G1/00-57/00, H01B13/00, H01L39/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
STN

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A.	JP 09-306256 A (International Superconductivity Technology Center), 28 November, 1997 (28.11.97), (Family: none)	1-16
A	JP 09-255335 A (International Superconductivity Technology Center), 30 September, 1997 (30.09.97), (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2004 (14.04.04)

Date of mailing of the international search report
27 April, 2004 (27.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G 3/00、C01G 1/00、H01B 13/00、H01L 39/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G 1/00-57/00、H01B 13/00、H01L39/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

STN

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 09-306256 A (財団法人国際超電導産業技術研 究センター) 1997. 11. 28 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 09-255335 A (財団法人国際超電導産業技術研 究センター) 1997. 09. 30 (ファミリーなし)	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 04. 2004

国際調査報告の発送日

27. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 廣野 知子

4G 9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416